

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 718 980

(21) N° d'enregistrement national : 94 04715

(51) Int Cl⁶ : B 01 F 17/10, 17/42, 17/56//A 01 N 25/30

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.04.94.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.10.95 Bulletin 95/43.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : Bramati Valerio, Gubelman-Bonneau Isabelle, Marchetto Antonio et Prevotat Marie-Luce.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Rhône-Poulenc Chimie.

(54) Nouveau système émulsifiant pour la préparation de concentrés émulsionnables d'huiles végétales.

(57) Système émulsifiant constitué d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi les triglycérides en C₆-C₂₂ éthoxylés, les acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés, et les alcools gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés, et, d'un agent cotensio-actif (CT), constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux ou par un mélange de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi les hemisulfosuccinates, les sucroglycérides et les esters de sorbitan dérivés d'acides gras; selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.

Concentré émulsionnable d'huiles végétales comprenant de l'ordre de 75 à 90% en poids d'une huile végétale (H) et de l'ordre de 25 à 10% en poids dudit système émulsifiant.

FR 2 718 980 - A1



La présente invention a pour objet un nouveau système émulsifiant pour la préparation de concentrés émulsionnables d'huile végétale et l'utilisation dudit concentré comme additif phytosanitaire, comme adjuvant à des formulations phytosanitaires ou comme base de formulation de matières actives solubles ou insolubles dans les huiles végétales.

5 Les pesticides formulés sous forme de concentrés émulsionnables, le sont le plus souvent en milieu solvant organique ; les solvants sont généralement du type coupes aromatiques pétrolières, xylène, seuls ou en mélange avec des solvants polaires tels que la cyclohexanone, le diméthylformamide, l'isophorone, le phtalate d'isobutyle ...

10 10 La tendance actuelle est à la protection de l'environnement et au remplacement de ces solvants par des huiles minérales ou végétales.

Actuellement, les huiles végétales sont utilisées comme adjuvant à diluer en même temps que la formulation de pesticide, au moment de l'application (GAUVRIT.C. - "Les huiles en phytosanitaire : le cas des herbicides" - Phytoma n°458, page 37-41 - 15 15 1994).

Ces huiles végétales sont formulées à l'aide d'au moins un tensio-actif du type dérivés éthoxylés d'huile végétale, ester de triglycéride, acides gras éthoxylés ou alcools gras éthoxylés. Des quantités élevées de tensio-actif (au minimum 15% en poids) sont nécessaires pour obtenir des concentrés émulsionnables d'huile végétale, susceptibles, 20 à la dilution de donner des émulsions fines (taille moyenne de 1 à 2 μm) ; en outre, à une telle concentration, ces tensio-actifs sont insuffisamment solubles et conduisent à une démixion du concentré émulsionnable au stockage à température ambiante.

La demanderesse a trouvé un système émulsifiant permettant d'obtenir des concentrés émulsionnables d'huiles végétales d'aspect et de stabilité améliorés.

25 25 Le nouveau système émulsifiant faisant l'objet de l'invention, est caractérisé en ce qu'il est constitué

- d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi
 - . les triglycérides en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éthoxylés contenant environ de 1 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . les acides gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . et les alcools gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
- et, d'un agent cotensio-actif (CT), constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en C₆-C₁₈, de préférence en C₈-C₁₂ ;

selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.

Les triglycérides éthoxylés sont les dérivés d'éthoxylation d'huiles végétales ; ces huiles peuvent être préalablement hydrogénées avant éthoxylation pour éliminer les insaturations ; parmi les triglycérides éthoxylés on peut citer tout particulièrement l'huile de ricin éthoxylée contenant 10 motifs oxyéthylène éventuellement hydrogénée.

5 Parmi les acides gras éventuellement oxyéthylénés, on peut citer les acides oleïques contenant éventuellement de 2 à 4 motifs oxyéthylène, l'acide érucique ...

10 Parmi les alcools gras éventuellement oxyéthylénés, on peut citer l'alcool tridécylique contenant 10 motifs oxyéthylène, les alcools aliphatiques en C₁₂-C₁₄ contenant 3 motifs oxyéthylène...

15 Parmi les dialkylsulfosuccinates de métal alcalin ou alcalino-terreux, on peut citer tout particulièrement les bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinates de Na, K, Ca, Mg ...

20 Selon une variante de l'invention, de l'ordre de 10 à 90%, de préférence de l'ordre de 50 à 90% du poids du dialkylsulfosuccinate (DSS) peut être remplacé par au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :

les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène,

25 de préférence de 1 à 8 motifs oxyéthylène

les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 30 motifs oxyéthylène

les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₀, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène, de

30 préférence de l'ordre de 2 à 20 motifs oxyéthylène.

Les hemisulfosuccinates tels que ci-dessus définis sont décrits dans la demande de brevet français FR-A-2 690 812 ; les hemisulfosuccinates de sodium dérivés d'alcools aliphatiques en C₈-C₁₀, contenant 2 motifs oxyéthylène sont particulièrement intéressants.

35 On entend par sucroglycérides les produits obtenus par transestérification des triglycérides de synthèse ou de préférence naturels par le saccharose.

Parmi les sucroglycérides, on peut citer notamment ceux provenant de l'huile de palme, du saindoux, de l'huile de coprah, du suif, de l'huile de colza ou de l'huile de ricin. Un mode opératoire de préparation des sucroglycérides est décrit dans la demande de brevet français FR-A-2 463 152.

40 Parmi les esters de sorbitan, on peut citer les monolaurate, monooléate, trioléate ... de sorbitan.

Le nouveau système émulsionnant ci-dessus décrit peut être mis en oeuvre pour la réalisation de concentrés émulsionnables d'huiles végétales, concentrés stables au stockage et aisément émulsionnables dans l'eau.

Un autre objet de l'invention consiste donc en des concentrés émulsionnables 5 d'huiles végétales, caractérisés en ce qu'ils comprennent :

- de l'ordre de 75 à 90% en poids, de préférence de l'ordre de 80 à 87% en poids d'une huile végétale (H)

- et de l'ordre de 25 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 13% en poids d'un système émulsifiant constitué :

10 - d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi

- . les triglycérides en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éthoxylés contenant environ de 1 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,

- . les acides gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 15 motifs oxyéthylène,

- . et les alcools gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₁₈, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,

20 - et, d'un agent cotensio-actif (CT), constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en C₆-C₁₈, de préférence en C₈-C₁₂ ;

selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre d 90-80 / 10-20.

25 Selon une variante de l'invention, de l'ordre de 10 à 90%, de préférence de l'ordre de 50 à 90% du poids du dialkylsulfosuccinate (DSS) peut être remplacé par au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :

- . les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène, 30 de préférence de 1 à 8 motifs oxyéthylène

- . les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène, de préférence de l'ordre de 2 à 30 motifs oxyéthylène

- . les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₀, éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène, de 35 préférence de l'ordre de 2 à 20 motifs oxyéthylène .

Comme exemple d'huile végétale (H), on peut citer les huiles de ricin, de colza, de soja, de palme, de maïs, de tournesol ...

Sont choisies d'une manière préférentielle les huiles végétales possédant des propriétés herbicides, des propriétés d'activateur biologique telles que l'huile de colza ou de soja et leurs esters méthyliques.

Différents exemples des agents tensio-actifs ou cotensio-actifs pouvant être 5 présents dans lesdits concentrés émulsionnables ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Lesdits concentrés émulsionnables faisant l'objet de l'invention, peuvent être obtenus par simple mise en solution sous agitation, des différents agents tensio-actifs ou cotensio-actifs dans l'huile végétale.

Les concentrés émulsionnables faisant l'objet de l'invention, peuvent être utilisés 10 comme adjuvants par ajout à une formulation phytosanitaire au moment de l'utilisation de cette dernière, pour en améliorer l'efficacité (meilleure rétention de la formulation sur la surface des plantes, meilleure perméabilité cuticulaire ...). Ils peuvent également être mis en oeuvre comme base de formulation de matières actives solubles ou dispersables dans les huiles végétales.

15 Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif.

Exemple 1

Préparation d'un concentré émulsionnable d'huile de colza

On prépare, par mise en solution sous agitation, de l'agent tensio-actif et de 20 l'agent cotensio-actif dans de l'huile de colza, un concentré émulsionnable de composition suivante :

- huile de colza	80 parties en poids
- dioctylsulfosuccinate de calcium	3,5 parties en poids
- huile de ricin hydrogénée éthoxylée	16,5 parties en poids

25 (contenant 10 motifs oxyéthylène)

Caractéristiques du concentré émulsionnable

- Aspect : limpide.

- Stabilité au stockage : 15 jours à 54°C et 1 mois à 45°C.

30 - Test d'émulsification réalisé selon la norme CIPAC MT 36, décrite dans "CIPAC Handbook" Vol. 1 - Analysis of technical and formulated pesticides - R. de B. ASHWORTH, J. HENRIET, J-F. LOVETT et A. MARTIJN.

Le concentré émulsionnable est dilué en éprouvette à 30°C, à 5% dans de l'eau standard de dureté différente. L'éprouvette est retournée 10 fois.

Les taux de crémage ou de démixion de l'huile sont mesurés au bout de 1 heure,

35 2 heures et 24 heures au repos à 30°C.

Les taux de crémage mesurés sont les suivants

taux de crémage après	eau dureté 20 ppm	eau dureté 342 ppm	eau dureté 500 ppm
1 h	0,5 ml	0 ml	0 ml
2 h	1 ml	1 ml	1 ml
24 h	3,5 ml	2 ml	2 ml

Exemple 2

Préparation d'un concentré émulsionnable d'huile de soja

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un concentré émulsionnable

5 d'huile de soja de composition suivante :

- huile de soja 85 parties en poids
- dioctylsulfosuccinate de sodium 1,8 parties en poids
- acide oleique 3 parties en poids
- huile de ricin hydrogénée éthoxylée 10,2 parties en poids

10 (contenant 10 motifs oxyéthylène)

Caractéristiques du concentré émulsionnable

- Aspect : limpide
- Stabilité au stockage : 15 jours à 54°C et 1 mois à 45°C.
- Test d'émulsification (selon la méthode décrite ci-dessus)

15 Les taux de crémage mesurés sont les suivants

taux de crémage après	eau dureté 20 ppm	eau dureté 342 ppm	eau dureté 500 ppm
1 h	2,0 ml	1,5 ml	1,0 ml
2 h	2,0 ml	1,5 ml	1,5 ml
24 h	2,0 ml	1,5 ml	1,5 ml

Exemple 3 (comparatif)

Préparation d'un concentré émulsionnable d'huile de colza

20 On prépare comme ci-dessus un concentré émulsionnable de composition suivante :

- huile de colza 80 parties en poids
- huile de ricin éthoxylée 20 parties en poids

(contenant 14 motifs oxyéthylène)

25 Caractéristiques du concentré émulsionnable

- Aspect : biphasique (le tensio-actif démixe lentement)
- Instable au stockage même à température ambiante
- Test d'émulsification (selon la méthode décrite ci-dessus)

Les taux de crémage mesurés sont les suivants

taux de crémage après	eau dureté 20 ppm	eau dureté 342 ppm	eau dureté 500 ppm
30 mn	2 ml	4 ml	3 ml
2h	3 ml	4 ml	4 ml
24h	démixion	démixion	démixion

REVENDICATIONS

1) Système émulsifiant caractérisé en ce qu'il est constitué

- d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi

5 . les triglycérides en C₈-C₂₂ éthoxylés contenant environ de 1 à 60 motifs oxyéthylène,
 . les acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène,
 . et les alcools gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène,
 10 - et, d'un agent cotensio-actif (CT) constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en C₆-C₁₈ ou par un mélange de l'ordre de 10/90 à 90/10 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :
 . les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou 15 d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène,
 . les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène
 . les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés 20 contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène ;
 selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.

2) Système émulsifiant selon la revendication 1), caractérisé en ce qu'il est

25 constitué

- d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi

30 . les triglycérides en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 . les acides gras en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 . et les alcools gras en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - et, d'un agent cotensio-actif (CT), constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en 35 C₈-C₁₂ ou par un mélange de l'ordre de 10/90 à 90/10 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :

- . les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène,
- . les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène
- 5 . les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène ;
selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.
- 10 . 3) Système émulsifiant selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que l'agent cotensio-actif (CT) est constitué par un mélange de l'ordre de 10/90 à 50/50 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT).
- 15 . 4) Utilisation du système émulsifiant faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 3), pour la réalisation de concentrés émulsionnables d'huiles végétales.
- 20 . 5) Concentré émulsionnable d'huiles végétales, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - de l'ordre de 75 à 90% en poids d'une huile végétale (H)
 - et de l'ordre de 25 à 10% en poids d'un système émulsifiant constitué :
 - d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi
 - . les triglycérides en C₈-C₂₂ éthoxylés contenant environ de 1 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . les acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . et les alcools gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 60 motifs oxyéthylène,
 - et, d'un agent cotensio-actif (CT) constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en C₆-C₁₈ ou par un mélange de l'ordre de 10/90 à 90/10 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :
 - . les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène,
 - . les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène
 - . les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène ;

selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.

6) Concentré émulsionnable d'huiles végétales selon la revendication 5),
 5 caractérisé en ce qu'ils comprend :

- de l'ordre de 80 à 87% en poids d'une huile végétale (H)
- et de l'ordre de 20 à 13% en poids d'un système émulsifiant constitué :
 - d'au moins un agent tensio-actif (AT) choisi parmi
 - . les triglycérides en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . les acides gras en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - . et les alcools gras en C₁₂-C₁₈ éthoxylés contenant de l'ordre de 2 à 60 motifs oxyéthylène,
 - et, d'un agent cotensio-actif (CT), constitué par un dialkylsulfosuccinate (DSS) de métal alcalin ou alcalino-terreux, dont le radical alkyle linéaire ou ramifié est en C₈-C₁₂ ou par un mélange de l'ordre de 10/90 à 90/10 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT) choisi parmi :
 - . les hemisulfosuccinates d'ammonium, de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'alkylammonium avec un radical alkyle en C₁-C₆, dérivant d'alcools aliphatiques en C₁-C₂₀, contenant éventuellement de 1 à 10 motifs oxyéthylène,
 - . les sucroglycérides éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 40 motifs oxyéthylène
 - . les esters de sorbitan dérivés d'acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement éthoxylés contenant environ de 0 à 30 motifs oxyéthylène ;

selon un rapport pondéral agent tensio-actif (AT) / agent cotensio-actif (CT) de l'ordre de 90-80 / 10-20.

7) Concentré émulsionnable selon la revendication 5) ou 6), caractérisé en ce que
 30 l'agent cotensio-actif (CT) est constitué par un mélange de l'ordre de 10/90 à 50/50 en poids de dialkylsulfosuccinate (DSS) et d'au moins un autre agent cotensio-actif (ACT).

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2718980

N° d'enregistrement
nationalFA 502696
FR 9404715

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 394 847 (BASF) * page 3 - page 4 * ---	1,2,4-6
X	EP-A-0 490 782 (RHONE-POULENC CHIMIE) * page 6, ligne 25 - ligne 43; revendication 24; exemples 14,19 * ---	1-7
X	FR-A-2 205 358 (RHONE-POULENC) * revendication 1 * ---	1,2
X	FR-A-1 412 841 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE) * le document en entier * ---	1,2
A	US-A-4 051 299 (STEINMILLER) * le document en entier * ---	1-7
A	DATABASE WPI Week 8643, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-281094 & JP-A-61 204 105 (SANKEI CHEMICAL KK ET AL.) * abrégé * -----	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI-6)
		A01N B01F
1	Date d'achèvement de la recherche 26 Janvier 1995	Examinateur De La Morinerie, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

